

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000332

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-006285  
Filing date: 14 January 2004 (14.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 1 4 日  
Date of Application:

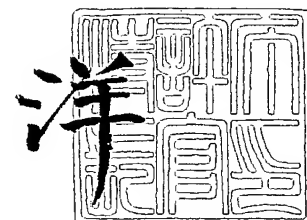
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 0 6 2 8 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 0 6 2 8 5 ]

出      願      人            株式会社資生堂  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 SHI16001  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 A61K 7/48  
A61K 7/00

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 - 2 - 1 株式会社資生堂 リサーチセンター（新横浜）内  
【氏名】 大村 孝之

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 - 2 - 1 株式会社資生堂 リサーチセンター（新横浜）内  
【氏名】 渡邊 裕子

【特許出願人】  
【識別番号】 000001959  
【氏名又は名称】 株式会社資生堂

【代理人】  
【識別番号】 100088214  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 生田 哲郎

【選任した代理人】  
【識別番号】 100100402  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 名越 秀夫

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 061218  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

水に不溶性の皮膜形成性のポリマーが水に分散されたポリマー水分散物を含有する皮膚外用剤であって、前記皮膜形成性ポリマーの主成分が、成膜収縮率が20%以下のポリウレタン及び成膜収縮率が20%以下のアクリル系ポリマーであることを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 2】**

ポリウレタンが、イソシアネート化合物と、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとを含むジオール化合物とを反応させて得られるポリウレタンである請求項1記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 3】**

イソシアネート化合物として、イソホロンジイソシアネートを含むことを特徴とする請求項2記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 4】**

ポリエーテルジオールがポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートジオールがポリヘキサメチレンカーボネートジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオールがジメチロールプロピオン酸及び／又はジメチロールブタン酸である請求項2又は3記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 5】**

アクリル系ポリマーが、アクリル酸エチルを主成分とするモノマーの重合物である請求項1乃至4のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 6】**

アクリル系ポリマー水分散物中に、スルホン化ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 7】**

ポリウレタンの皮膜強度が $300 \sim 700 \text{ kg/cm}^2$ 、アクリル系ポリマーの皮膜強度が $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ である請求項1乃至6のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 8】**

ポリウレタンの皮膜伸度が $200 \sim 500\%$ 、アクリル系ポリマーの皮膜伸度が $500 \sim 2000\%$ である請求項1乃至7のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 9】**

ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10 \sim 300 \text{ nm}$ 、アクリル系ポリマー水分散物中のアクリル系ポリマーの平均粒径が $100 \sim 600 \text{ nm}$ である請求項1乃至8のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 10】**

ポリウレタン水分散物中のポリウレタンが、平均粒径 $20 \sim 60 \text{ nm}$ と平均粒径 $150 \sim 200 \text{ nm}$ の混合物である請求項1乃至9のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 11】**

ポリウレタンを皮膚外用剤全量中 $1 \sim 10$ 質量%及びアクリル系ポリマーを皮膚外用剤全量中 $1 \sim 20$ 質量%含有することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 12】**

さらに、鱗片状シリカを含有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】しわ改善用皮膚外用剤

【技術分野】

【0001】

本発明はしわ改善用の皮膚外用剤に関する。さらに詳しくは、前記皮膚外用剤を皮膚に塗布したときに、乾燥する過程で形成される皮膜によってしわを改善するしわ改善用の皮膚外用剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、皮膚のしわを改善することを目的として皮膚外用剤に皮膜剤を用いることが行われている。皮膜剤の利用は皮膜形成の際の乾燥過程で皮膜が収縮する性質を活用したもので、その成膜収縮力により、皮膚の小じわを引っ張り上げて、はり感をアップさせ、一時的に小じわを除去するという考えに基づくものであった。そのため、皮膜剤としては、収縮力が強い、硬い皮膜を形成するものが用いられていた。

【0003】

このような収縮力が強いポリマーを用いたしわ改善剤に配合する皮膜剤としては、例えば、ポリウレタン（特許文献1参照）が知られており、また、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリビニルアルコール、アクリル系水溶性樹脂、セルロース系水溶性樹脂、澱粉及びその誘導体、ゼラチン、アルギン酸ナトリウム等の皮膜形成性ポリマーが強い収縮力の皮膜を形成して、しわを改善することを課題として研究がなされている（例えば、特許文献2参照）。

【0004】

しかしながら、収縮する力の強い皮膜剤を用いた場合は皮膜剤の収縮により、皮膚への密着力が弱くなる、皮膚の弾性についてゆけずに剥離し易くなる、また皮膜が硬いために使用中に違和感がある、短時間で皮膜が破断してしまう、皮膜にテカリが生じる等しわ改善効果が極めて低く、使用性、使用感も悪いという問題があった。

【0005】

【特許文献1】特表平11-504949号公報

【特許文献2】特開平5-933号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、しわ改善効果、使用性、使用感に優れたしわ改善用の皮膚外用剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、収縮力の弱い皮膜を形成する、特定のポリマー、具体的にはポリウレタンとアクリル系ポリマーの水分散物を配合して皮膚外用剤を調製することにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明は、従来の収縮する皮膜を用いる考えに基づくものではなく、逆に収縮しない膜で「しわを膜で埋める」という発想に立ち、本発明をなすに至ったものである。すなわち、ポリウレタンとアクリル系ポリマーを用いることにより、本発明のしわ改善用皮膚外用剤の塗布によって皮膚上で形成された皮膜が、従来のように収縮せず、また硬くならず、従来とは異なる作用機序により、従来より優れた機能の新規なしわ改善用皮膚外用剤が得られたものである。

【0009】

すなわち、本発明は、水に不溶性の皮膜形成性のポリマーが水に分散されたポリマー水分散物を含有する皮膚外用剤であって、前記皮膜形成性ポリマーの主成分が、成膜収縮率

が20%以下のポリウレタン及び成膜収縮率が20%以下のアクリル系ポリマーであることを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤である。

【0010】

前記皮膚形成性ポリマーとは、ポリマーの水分散物を皮膚や基材に塗布し、乾燥させたときに皮膚や基材上に成膜を形成するポリマーである。

【0011】

前記ポリウレタンは、イソシアネート化合物と、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとを含むジオール化合物とを反応させて得られるポリウレタンであることが好ましく、前記イソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネートを含むことが好ましい。

【0012】

さらに、前記好ましいポリウレタンにおいて、ポリエーテルジオールはポリテトラメチレングリコールであり、ポリカーボネートジオールはポリヘキサメチレンカーボネートジオールであり、カルボキシル基含有アルキレンジオールはジメチロールプロピオン酸及び／又はジメチロールブタン酸であることが好ましい。

【0013】

前記アクリル系ポリマーは、アクリル酸エチルを主成分とするモノマーの重合物であることが好ましい。

【0014】

さらに、アクリル系ポリマー水分散物中に、スルホン化ポリビニルアルコールを含有することが好ましい。

【0015】

また、本発明においては、前記ポリウレタンの皮膜強度が $300 \sim 700 \text{ kg/cm}^2$ 、アクリル系ポリマーの皮膜強度が $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ であることが好ましい。

【0016】

また、ポリウレタンの皮膜伸度が $200 \sim 500\%$ 、アクリル系ポリマーの皮膜伸度が $500 \sim 2000\%$ であることが好ましい。

【0017】

また、前記ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10 \sim 300 \text{ nm}$ 、アクリル系ポリマー水分散物中のアクリル系ポリマーの平均粒径が $100 \sim 600 \text{ nm}$ であることが好ましい。

【0018】

本発明においては、ポリウレタン水分散物中のポリウレタンが、平均粒径 $20 \sim 60 \text{ nm}$ と平均粒径 $150 \sim 200 \text{ nm}$ の混合物からなることが好ましい。

【0019】

本発明のしわ改善用皮膚外用剤には、ポリウレタンを皮膚外用剤全量中 $1 \sim 10$ 質量%及びアクリル系ポリマーを皮膚外用剤全量中 $1 \sim 20$ 質量%含有することが好ましい。

【0020】

本発明においては、さらに、鱗片状シリカを含有することができる。鱗片状シリカを含有させることにより、ポリマーが分散された水分散物より形成される皮膜が厚みを増し、しわ改善の効果を増強、強化し、長時間にわたって皮膚弾力や皮膚の動きに対応し得るしわ改善用の皮膚外用剤を得ることができる。

【0021】

本発明における収縮力とは、ポリマーが分散された水分散物が皮膜を形成する際に、収縮する力であり、その力は成膜収縮率で評価する。成膜収縮率とは、ポリマーが分散された水分散物の薄層を乾燥させて皮膜を形成させたとき、その皮膜がもとの水分散物の薄層に対して収縮した収縮の度合いをいう。具体的には、固形換算分 $1 \text{ g}$ となる量のポリマーが分散された水分散物を $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ のポリエチレン製モールド上に膜厚約 $0.5 \text{ mm}$ となるように流し込み、所定温度( $50^\circ\text{C}$ )にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムの縦横の長さを計測し、次式に従い算出されるものである。

## 【0022】

成膜収縮率 (%) = [ (縦測定値 × 横測定値) / 25 ] × 100

## 【0023】

また、ポリマーの皮膜強度及び皮膜伸度は、ポリマーが分散された水分散物の薄層を乾燥させて得られる皮膜の強度及び伸度をいい、具体的には、固形換算分 1 g となる量のポリマーが分散された水分散物を 5 cm × 5 cm のポリエチレン製モールド上に膜厚約 0.5 mm となるように流し込み、所定温度 (50℃) にて所定時間 (室温 3 日間) 乾燥させて得られるフィルムを 3 号ダンベルにて型抜きし、オリエンティック株式会社製「引っ張り試験機 RTM-250」のオートグラフを用い、温度 20℃・クロスヘッドスピード 300 mm/min. の条件にて測定した値である。

## 【発明の効果】

## 【0024】

本発明により得られるしわ改善用皮膚外用剤は、べたつかず、一方で、柔らかく、しなやかで、弾力性があり、柔軟であり、ひび割れしたり、剥離したりすることがなく、皮膚への密着性がよく、違和感がなく軽い感触で、長時間良好なつけ心地が保たれ、小じわをも確実に除去した状態を長時間持続させることができる (長時間しわ改善効果が持続する) 従来にないしわ改善効果を有するものである。

## 【0025】

さらに、鱗片状シリカを含有させることにより、その効果は増強、強化され、しわ改善効果が極めて優れたものとなる。特に、ポリマーが分散された水分散物より形成される皮膜に厚みを増し、しわ改善の効果を増強、強化し、長時間にわたって皮膚弾力や皮膚の動きに対応し得るしわ改善用の皮膚外用剤を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0026】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳述する。

## 【0027】

本発明しわ改善用皮膚外用剤には、水に不溶の皮膜形成性ポリマーが水に分散されたポリマー水分散物が含有され、前記皮膜形成性ポリマーは、成膜収縮率が 20% 以下のポリウレタン及び成膜収縮率が 20% 以下のアクリル系ポリマーを主成分とする。なお、成膜収縮率は前記において定義される。

## 【0028】

前記成膜収縮率が 20% を越えるものはしわ改善効果が弱く、皮膚上で剥離し、「テカリ」が目立つようになり、使用性においても違和感がある等本発明の効果を発揮し得ない。成膜収縮率の好ましい範囲は 10% 以下である。成膜収縮率の下限は 0 の収縮しないものが好ましいが、5% で充分であり、実際的にもある。すなわち、本発明における成膜収縮率は 0 ~ 20% であり、その範囲内で上記好ましい上限及び下限の組み合わせの範囲、具体的には 5 ~ 20%、0 ~ 10%、5 ~ 10% 等のものが用いられる。

## 【0029】

本発明においては、前記のとおり、水に不溶のポリウレタンが水に分散されたポリウレタン水分散物が用いられ、該水分散物を皮膚や基材に塗布し、乾燥させたときに皮膚や基材上にポリウレタンの皮膜を形成する。

## 【0030】

本発明において用いられるポリウレタンは、ウレタン結合を持つポリマーであり、ウレタン結合はイソシアネート基と水酸基等の活性水素を有する化合物との付加反応によって生成される。本発明におけるポリウレタンとしては、少なくとも、(A) イソシアネート基を 2 個含有するイソシアネート化合物と、(B) 水酸基を 2 個含有するジオール化合物とを反応させて常法により得られるものが好ましい。

## 【0031】

前記イソシアネート化合物 (A 成分) としては、通常のポリウレタンの製造に使用されるものであれば特に限定はなく、例えば、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソ

シアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物等の有機ジイソシアネート化合物が好ましいものとして挙げられる。さらに好ましくは、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物である。イソシアネート化合物は、1種又は2種以上が任意に選択されて用いられる。

**【0032】**

前記脂肪族ジイソシアネート化合物の例としては、例えば、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

**【0033】**

前記脂環式ジイソシアネート化合物としては、例えば、水素添加4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（以下、「IPDI」という。）、ノルボルナレンジイソシアネート等が挙げられる。

**【0034】**

前記芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

**【0035】**

前記イソシアネート化合物（A成分）の具体的な化合物の中では、耐候性に優れ、かつ入手が容易である点で、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、IPDI、ノルボルナレンジイソシアネート等が好ましい。特に、IPDIが好ましい。

**【0036】**

前記ジオール化合物（B成分）としては、通常のポリウレタンの製造に使用されるものであれば特に限定はなく、例えば、アルキレンジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオール、脂環式ジオール、スピロジオール、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレレンジオール、ポリオレフィレンジオール等が好ましい例として挙げられる。中でも、アルキレンジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオール、脂環式ジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールがさらに好適に用いられる。ジオール化合物は、1種又は2種以上が任意に選択されて用いられる。

**【0037】**

前記アルキレンジオールの例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール等が挙げられる。

**【0038】**

前記カルボキシル基含有アルキレンジオールとしては、ジメチロール、ジエタノール、ジプロパノール等のジアルキロール基を持った炭素数3~26、好ましくは3~12のカルボン酸が好適な例として挙げられる。具体的な例としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸（以下、「DMPA」という。）、ジメチロールブタン酸（以下、「DMBA」という。）が好適な例として挙げられ、両者を混合して用いてもよい。

**【0039】**

前記脂環式ジオールの例としては、例えば、1, 4-シクロヘキサジメタノール（以下、「CHDM」という。）が、皮膜に適度な強度を与える点から好適な例として挙げられる。

**【0040】**

前記スピロジオールの例としては、例えば、スピログリコール等が好適な例として挙げられる。

**【0041】**

前記ポリエステルジオールの例としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸等のジカ



ルボン酸の少なくとも1種と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（以下、「PEG」という。）、ポリプロピレングリコール（以下、「PPG」という。）、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、スピログリコール等のジオールの少なくとも1種とを縮重合させて得られるものやラクトン酸の開環重合により得られるものが挙げられる。

#### 【0042】

前記ポリエーテルジオールの例としては、前記ポリエステルジオールの合成に使用するジオール中に含まれるポリエーテルジオールが挙げられ、例えば、ジエチレングリコール、PEG等のポリオキシエチレンジオール、PPG等のポリオキシプロピレンジオール、ポリテトラメチレングリコール（以下、「PTMG」という。）等のポリオキシテトラメチレンジオール、ビスフェノールA等のフェノール類、ビスフェノールAにプロピレンオキサイド（以下、「PO」という。）またはエチレンオキサイド（以下、「EO」という。）の少なくとも一方を開環付加重合させたもの（共重合体の場合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。）等が挙げられる。これらの中では、PEG、PPG、PTMGが好ましく、特にPTMGが軟らかい皮膜を形成する、皮膚への密着性が優れる等の点で好ましい。

#### 【0043】

前記ポリカーボネートジオールの例としては、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール（以下、「PHMC」という。）が軟らかい皮膜を形成する、皮膚への密着性が優れる等の点から好適な例として挙げられる。

#### 【0044】

本発明においては、ジオール化合物（B成分）として、ポリエーテルジオールと、ポリカーボネートジオールと、カルボキシル基含有アルキレンジオールとを混合して用いると優れた皮膜を形成するポリウレタンが得られる。

#### 【0045】

本発明においては、ジオール化合物としてカルボキシル基含有アルキレンジオールを用いて反応し、分子中にカルボキシル基を含有するポリウレタンとすると、分子中に組み込まれたカルボキシル基をトリエチルアミン、トリメチルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエタノールアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の中和剤で中和することにより、安定なポリウレタン水分散物が得られる。

#### 【0046】

本発明においては、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとの混合において、前記ポリエーテルジオールとしてPTMG、ポリカーボネートジオールとしてPHMC、カルボキシル基含有アルキレンジオールとしてDMPA及び／又はDMBAを用いることが、さらに好ましい。

#### 【0047】

本発明においては、これらの好ましいジオール化合物を用いる場合、イソシアネート化合物としてIPDIを含むものを用いることが特に好ましく、イソシアネート化合物としてIPDIを含み、ジオール化合物としてPTMGと、PHMCと、DMPA及び／又はDMBAとを用いて合成されたポリウレタンを用いることにより、特に優れたしわ改善効果を発揮するしわ改善用皮膚外用剤が得られる。

#### 【0048】

前記イソシアネート化合物（A成分）、ジオール化合物（B成分）のモル比は、A成分／B成分＝2／0.8～2／1.8の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくはA成分／B成分＝2／1～2／1.8である。

#### 【0049】

本発明においては、ポリウレタンの構造中にアルキレンオキサイド（RO）から誘導される構造単位を有するポリウレタンを用いることが好ましく、これによりポリウレタン水

分散物から得られる皮膜の伸度を適当なものにコントロールすることが容易になり、柔軟な皮膜をつくることができる。このポリウレタンを用いて皮膚外用剤を調製することにより、優れた効果を発揮する使用性にも優れた皮膚外用剤を得ることができる。

#### 【0050】

ROから誘導される構造単位を有する化合物としては、例えば、ジエチレングリコール、PEG等のポリオキシエチレンジオール、PPG等のポリオキシプロピレンジオール、PTMG等のポリオキシテトラメチレンジオール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（EO/POブロックコポリマー）、ビスフェノールA等のフェノール類、ビスフェノールAにPOまたはEOの少なくとも一方を開環付加重合させたもの（共重合体の場合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。）等が挙げられ、好ましくはPEG、PPG、PTMG等が用いられる。

#### 【0051】

なお、本発明においてROから誘導される構造単位を有する化合物は、前記（B）成分中のポリエーテルジオール成分として用いられる。

#### 【0052】

ポリウレタン水分散物は常法により製造されるが、例えば、有機溶媒中で反応して得られたイソシアネート基の残存したプレポリマーを、水酸化カリウムを含む水に高速攪拌下で分散させ、さらに鎖長延長反応を行なって、高分子量化させ、得られた水性液より前記有機溶媒を回収することによって得ることができる。

#### 【0053】

本発明において、前記ポリウレタン及びポリウレタン水分散物は、さらに以下のものが好ましい。すなわち、

#### 【0054】

ポリウレタンの皮膜特性として、強度が $300 \sim 700 \text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $400 \sim 600 \text{ kg/cm}^2$ である。強度が $300 \text{ kg/cm}^2$ 未満であると、皮膚の動きに耐えられず、剥離を生じやすくなる傾向にある。また、 $700 \text{ kg/cm}^2$ を越えると、皮膚上で違和感を感じるようになってくる。また、伸度が $200 \sim 500\%$ 、より好ましくは $300 \sim 500\%$ である。伸度が $200\%$ 未満であると、皮膚上で成膜したときに、皮膚の動きに対応しにくい。また、 $500\%$ を越えるとしわ改善効果が充分得られなくなる。

#### 【0055】

ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10 \sim 300 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 200 \text{ nm}$ である。平均粒径が $10 \text{ nm}$ 未満であると、小じわを改善する効果は充分あるが、これに比べて大じわを改善する効果が不足するようになる。また、平均粒径が $300 \text{ nm}$ を越えると、皮膚への密着性が悪く、剥離を生じやすくなる傾向にある。

#### 【0056】

本発明においては、粒径の異なる2種のポリウレタン水分散物を用いることが好ましい態様である。これにより、しわ改善効果が優れたものができるとともに、皮紋消し効果も得られるようになる。前記粒径の異なる2種のポリウレタンとしては、平均粒径 $20 \sim 60 \text{ nm}$ と平均粒径 $150 \sim 200 \text{ nm}$ のポリウレタンが好ましい。

#### 【0057】

ポリウレタンの含有量は皮膚外用剤全量中 $0.1 \sim 10$ 質量%であることが好ましい。含有量が $0.1$ 質量%未満であると本発明の効果が充分得られず、また、 $10$ 質量%を越えると皮膚から剥離を生じやすくなる傾向にある。さらに好ましい含有量は皮膚外用剤全量中 $1 \sim 8$ 質量%である。

#### 【0058】

また、本発明においては、前記のとおり水に不溶のアクリル系ポリマーが水に分散されたアクリル系ポリマー水分散物が用いられ、該水分散物を皮膚や基材に塗布し、乾燥させたときに皮膚や基材上にアクリル系ポリマーの皮膜を形成する。該水分散物としては、通常ポリマーエマルジョンとして知られているもの、例えばアクリル系モノマーを乳化重合

して得られるポリマーエマルジョンを用いることが好ましい。前記アクリル系ポリマーはポリマーエマルジョンを皮膚や基材に塗布して、乾燥させたときに皮膚や基材上に皮膜を形成する、いわゆる皮膜形成性を有するものである。したがって、本発明において好ましくは、アクリル系ポリマーエマルジョンを水に分散、すなわち希釈させて配合されるが、アクリル系ポリマーエマルジョンそのものを水分散物として用いても構わない。

#### 【0059】

本発明におけるアクリル系ポリマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル酸エステル系モノマーを含むモノマーの重合物が好ましい。前記アクリル酸エステル系モノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*er*t*-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*t*er*t*-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。アクリル酸エステル系モノマーは1種または2種以上が組合されて用いられる。

#### 【0060】

本発明の前記アクリル系ポリマーを生成するモノマーとして、アクリル酸エステル系モノマー以外に他の疎水性モノマーを含むことができる。前記疎水性モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、アルキルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族モノ及びジビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、パーフルオロオクチルメタクリレート、パーフルオロオクチルアクリレート等のフッ素系単量体、シリコンマクロモノマー等が挙げられる。

#### 【0061】

本発明におけるアクリル系ポリマーは、さらに親水性モノマーを用いて共重合することが一般的である。これにより、安定なポリマーエマルジョン、すなわち安定なアクリル系ポリマー水分散物が得られる。

#### 【0062】

親水性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等のヒドロキシ基含有エチレン性単量体；アクリルアミド、メタアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタアクリルアミド、*N*-ダイアセトンアクリルアミド等のエチレン性アミド；アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N*, *N*, *N*-トリメチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*, *N*-トリメチルアミノエチルメタクリレート等のエチレン性アミン又はその塩等が挙げられる。

#### 【0063】

親水性モノマーとして構造中にカルボキシル基を有するものは、アクリル系ポリマーエマルジョンを製造する際、その分子中に組み込まれたカルボキシル基を中和剤で中和することにより、アクリル系ポリマーの水への分散性を優れたものにすることができる。前記カルボキシル基に対する中和剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリメチルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエタノールアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

#### 【0064】

本発明に係るアクリル系ポリマーを生成するアクリル酸エステル系モノマーを含むモノマーは1種のみを使用しても、また2種以上を組合せて使用してもよいが、前記から選ばれる疎水性モノマーが70～100モル%、親水性モノマーが0～30モル%の組合せを用いるのが好ましく、さらに好ましくは、疎水性モノマーが85～99モル%、親水性モノマーが1～15モル%の組合せである。

## 【0065】

前記本発明のアクリル系ポリマーとしては、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルからなるアクリル酸エステル系モノマーを主成分とするモノマーの重合物（ポリマー）が好ましい。さらに、アクリル酸エチル及び／又はメタクリル酸エチルを主成分とするモノマーの重合物が好ましく、特に、アクリル酸エチルを主成分とするモノマーの重合物が好ましい。

## 【0066】

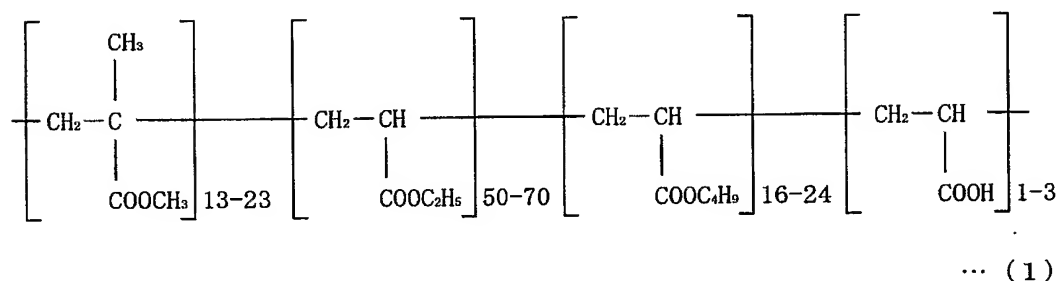
さらに、親水性モノマーを含む場合の該モノマーとしては、アクリル酸及び／又はメタクリル酸が好ましい。

## 【0067】

本発明における、好ましいアクリル系ポリマーの具体的な態様としては、下記式（1）

## 【0068】

## 【化1】



## 【0069】

が挙げられる。

## 【0070】

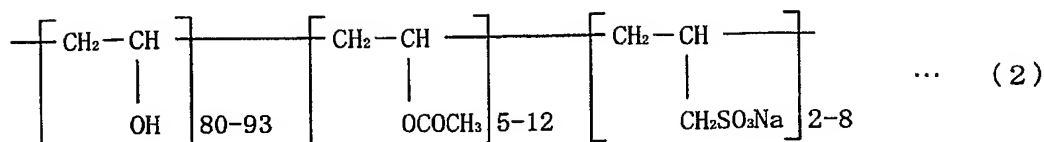
本発明に用いられるアクリル系ポリマーエマルジョンには、緻密な造膜性を付与するために、乳化剤兼保護コロイド剤として、スルホン化ポリビニルアルコールを含有することが好ましい。特に、前記乳化重合時に好ましく含有されて重合が行われる。

## 【0071】

好ましく用いられるスルホン化ポリビニルアルコールとしては、下記式（2）

## 【0072】

## 【化2】



## 【0073】

が挙げられる。したがって、本発明のアクリル系ポリマー水分散物中には、好ましくはスルホン化ポリビニルアルコールが含有される。

## 【0074】

また、前記アクリル系ポリマーエマルジョン製造に際して、乳化重合時には、分散安定化のため界面活性剤を添加することが好ましい。使用される界面活性剤には特に制限はな

く、一般のアニオン系、カチオン系又は非イオン系界面活性剤が挙げられる。また、アニオン系と非イオン系の組合せ、カチオン系と非イオン系の組合せ等のように2種以上を併用してもよい。前記界面活性剤の中では非イオン系界面活性剤が好ましい。

#### 【0075】

非イオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン（以下、「POE」という。）アルキルエーテル、POEアルキルフェニルエーテル、POEポリプロピレンオキサイド（以下、「POP」という。）ブロックコポリマー等、アニオン系界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、ポリエチレンオキサイドアルキルエーテルサルフェート等が挙げられる。またカチオン系界面活性剤としては、脂肪族炭化水素基を有する第1級、第2級、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。好ましい非イオン系界面活性剤としては、POEアルキルエーテル、なかでもPOE炭素数12～20のアルキルエーテル、特にPOEオレイルエーテルが好ましい。POEの付加モル数は30～65モル、特に40～60モルが好ましい。

#### 【0076】

界面活性剤の添加量は、使用するモノマー100質量部に対し5質量部以下が好ましく、3質量部以下がさらに好ましい。5質量部を越えると皮膜物性が劣化するようになる。

#### 【0077】

本発明において、前記アクリル系ポリマー、アクリル系ポリマー水分散物（アクリル系ポリマーエマルジョンまたはその水分散物等）は、さらに以下のものが好ましい。すなわち、

#### 【0078】

アクリル系ポリマーの皮膜特性として、強度が $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $10 \sim 70 \text{ kg/cm}^2$ である。強度が $0.1 \text{ kg/cm}^2$ 未満であると、皮膚の動きに耐えられず、剥離を生じやすくなる傾向にある。また、 $100 \text{ kg/cm}^2$ を越えると、皮膚上で違和感を感じるようになってくる。また、伸度が $300 \sim 2000\%$ 、より好ましくは $500 \sim 1000\%$ である。伸度が $300\%$ 未満であると、皮膚上で成膜したときに、皮膚の動きに対応しにくい。また、 $2000\%$ を越えるとしわ改善効果が充分得られなくなる。また、アクリル系ポリマーのガラス転移点（ $T_g$ ）が $0^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0079】

アクリル系ポリマー水分散物中のアクリル系ポリマーの平均粒径が $100 \sim 600 \text{ nm}$ である。平均粒径が $100 \text{ nm}$ 未満であると、小じわを改善する効果は充分あるが、これに比べて大じわを改善する効果が不足するようになる。また、平均粒径が $600 \text{ nm}$ を越えると、皮膚への密着性が悪く、剥離を生じやすくなる傾向にある。

#### 【0080】

アクリル系ポリマーの含有量は皮膚外用剤全量中 $1 \sim 20$ 質量%であることが好ましい。含有量が $1$ 質量%未満であると本発明の効果が充分得られず、一方、 $20$ 質量%を越えると皮膚外用剤の粘度が高くなり、製剤化及び皮膚への塗布がしづらくなっていく。さらに好ましい含有量は皮膚外用剤全量中 $5 \sim 15$ 質量%である。

#### 【0081】

本発明においては、前記本発明の皮膜形成性ポリマーを主成分とし、好ましくはこれらのポリマーからなるものであるが、全皮膜形成性ポリマーの成膜収縮率として $20\%$ 以下であることを条件として、本発明の効果を損なわない範囲で、他の皮膜形成性ポリマーの配合を拒むものではない。

#### 【0082】

本発明の皮膚外用剤には、さらに鱗片状シリカを配合することができ、この配合により前記したポリウレタンとアクリル系ポリマーよりなる皮膜のしわ改善効果を増強させることができる。具体的には、ポリマーが分散された水分散物より形成される皮膜に厚みを増し、しわ改善の効果を増強、強化し、長時間にわたって皮膚弾力や皮膚の動きに対応し得

るしわ改善用の皮膚外用剤を得ることができる。

#### 【0083】

鱗片状シリカは、自己造膜性を有し、常温においても強固な皮膜を形成しうる鱗片状のシリカ粒子である。鱗片状シリカは粒子形態が、薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向して複数枚重なって形成される葉状シリカ2次粒子から実質的になることを特徴とする積層構造の粒子形態を有している。本発明においては微小鱗片状シリカを使用することが好ましい。

#### 【0084】

鱗片状シリカは、市販品を用いることができ、市販品の例としては、例えば、「サンラブリールFS-C」（洞海化学社製）等が挙げられる。

#### 【0085】

本発明における鱗片状シリカの好ましい含有量は、皮膚外用剤全量中0.1～5.0質量%であり、より好ましくは、0.5～3.0質量%である。含有量が0.1質量%未満では鱗片状シリカの添加効果を十分に発揮することができず、一方、5.0質量%を越えて配合すると、皮膚表面に白さが発現するようになり、視覚的に好ましくなくなる。

#### 【0086】

本発明の皮膚外用剤には、本発明の効果を損なわない範囲で前記した成分の他に通常化粧品や医薬品等に用いられる他の成分を配合することができる。前記任意配合成分としては、成分中に含まれる物質が複数の成分に該当する場合がある記載であるが、例えば、油分、前記以外の粉末成分、界面活性剤、保湿剤、水溶性高分子、増粘剤、本発明以外の皮膜形成剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、糖類、アミノ酸類、有機アミン類、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン類、酸化防止剤、香料等が挙げられる。

#### 【0087】

本発明のしわ改善用皮膚外用剤は前記成分を配合して常法にしたがって調製することができる。

#### 【0088】

本発明のしわ改善用の皮膚外用剤は、基礎化粧料のクリーム、乳液、ローション類等として処方されて使用される。

#### 【実施例】

#### 【0089】

##### （製造例1）

##### ポリウレタン水分散物の合成

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、IPDI 50g、PTMG（分子量1000）120g、CHDM 5g、及びDMBA 10gを入れ、溶剤として酢酸エチル 50gを加え、オイルバスを使用して80℃に加熱して6時間反応させ、イソシアネート基の残存したプレポリマーを得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを50℃まで冷却した後、水酸化カリウム 6gを含む水 800gに高速攪拌下で分散させ、さらに50℃にて3時間鎖長延長反応を行なって、高分子量化させた。得られた水性液より前記酢酸エチルを回収し、実質的に溶剤を含まないポリウレタン水分散物（ポリウレタン固形分20質量%）を得た。

（平均粒径：170nm、皮膜強度：410kg/cm<sup>2</sup>、皮膜伸度：320%、成膜収縮率：11%

#### 【0090】

##### （製造例2）

##### ポリウレタン水分散物の合成

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、IPDI 50g、PTMG（分子量1000）60g、PHMC（分子量2000）40g、及びDMBA 10gを入れ、溶剤として酢酸エチル 50gを加え、オイルバスを使用して80℃に加熱して3時間反応させた。その後、N-メチルジエタノールアミン（NMDEtA）2gならびに酢酸エチル 40gを追加して、さらに80℃にて3時間反応させ、イソシ

アネート基の残存したプレポリマーを得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを 50℃まで冷却した後、水酸化カリウム 6 g を含む水 700 g に高速攪拌下で分散させ、さらに 50℃にて 3 時間鎖長延長反応を行なって、高分子量化させた。得られた水性液より前記酢酸エチルを回収し、実質的に溶剤を含まないポリウレタン水分散物（ポリウレタン固形分 20 質量%）を得た。

（平均粒径：40 nm、皮膜強度：530 kg/cm<sup>2</sup>、皮膜伸度：360%、成膜収縮率：9%）

#### 【0091】

（製造例 3）

アクリル系ポリマー水分散物（アクリル系ポリマーエマルジョン）の合成  
攪拌翼、温度計、及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、イオン交換水 100 g、ポリオキシエチレンセチルエーテル 2 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら加熱攪拌し、液温を 80℃に保った。一方、イオン交換水 40 g と、ラウリル硫酸ナトリウム 1 g、ポリオキシエチレンセチルエーテル 1 g、メタクリル酸メチル 50 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 42 g、メタクリル酸 3 g、スルホン化ポリビニルアルコール 1.4 g のモノマー混合溶液、並びに 0.3 部の過硫酸カリウムと 10 部のイオン交換水を含む開始剤水溶液を用意した。モノマー混合溶液の 5 質量%と開始剤水溶液の 10 質量%の各々を四つ口フラスコに加えて攪拌し、乳化重合反応を開始させた後、モノマー混合溶液と開始剤水溶液の残部をそれぞれ同時に約 3 時間かけて四つ口フラスコに滴下して加えた。更に液温を 80℃に保ちつつ、1 時間攪拌を続けた後、得られた反応混合物を 50℃まで冷却した。その後アンモニア水を加えて pH を約 8 に調整した後、室温まで冷却し、目的とするアクリル系ポリマー水分散物（アクリル系ポリマー固形分 50 質量%）を得た。

（平均粒径：480 nm、皮膜強度：20 kg/cm<sup>2</sup>、皮膜伸度：700%、成膜収縮率：6%）

#### 【0092】

（製造例 4）

アクリル系ポリマー水分散物（アクリル系ポリマーエマルジョン）の合成  
攪拌翼、温度計、及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、イオン交換水 100 g、ポリオキシエチレンステアрилエーテル 2 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら加熱攪拌し、液温を 80℃に保った。一方、イオン交換水 40 g と、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム 1 g、ポリオキシエチレンステアрилエーテル 1 g、メタクリル酸メチル 30 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 67 g、メタクリル酸 3 g のモノマー混合溶液、並びに 0.3 部の過硫酸カリウムと 10 部のイオン交換水を含む水溶液を用意した。モノマー混合溶液の 5 質量%と開始剤水溶液の 10 質量%の各々を四つ口フラスコに加えて攪拌し、乳化重合反応を開始させた後、モノマー混合溶液と開始剤水溶液の残部をそれぞれ同時に約 3 時間かけて四つ口フラスコに滴下して加えた。更に液温を 80℃に保ちつつ、1 時間攪拌を続けた後、得られた反応混合物を 50℃まで冷却した。その後アンモニア水を加えて pH を約 8 に調整した後、室温まで冷却し、目的とするアクリル系ポリマー水分散物（アクリル系ポリマー固形分 50 質量%）を得た。

（平均粒径：100 nm、皮膜強度：50 kg/cm<sup>2</sup>、皮膜伸度：500%、成膜収縮率：7%）

#### 【0093】

（皮膜の評価測定方法）

##### 1. 成膜収縮率

固形換算分 1 g となる量のポリマー（ポリウレタン、アクリル系ポリマー等）が分散された水分散物を 5 cm×5 cm のポリエチレン製モールド上に膜厚約 0.5 mm となるように流し込み、所定温度（50℃）にて所定時間（室温 3 日間）乾燥させて得られるフィルム縦横の長さを計測し、次式に従い成膜収縮率（%）を算出した。

#### 【0094】

$$\text{成膜収縮率 (\%)} = [(\text{縦測定値} \times \text{横測定値}) / 25] \times 100$$

## 【0095】

## 2. 皮膜の強度・伸度の測定

固形換算分 1 g となる量のポリマー（ポリウレタン、アクリル系ポリマー等）の水分散物を 5 cm×5 cm のポリエチレン製モールド上に膜厚約 0.5 mm となるように流し込み、所定温度（50℃）にて所定時間（室温 3 日間）乾燥させて得られるフィルムを 3 号ダンベルにて型抜きし、試験に供した。強度、伸度の測定は、オリエンティック株式会社製「引っ張り試験機 R T M-250」のオートグラフを用い、温度 20℃・クロスヘッドスピード 300 mm/min. の条件にて行った。

## 【0096】

## 3. 水分散物の粒径測定

ポリマー（ポリウレタン、アクリル系ポリマー等）の水分散物を大塚電子（株）製のレーザー光散乱粒度分布測定装置で測定した。

## 【0097】

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。配合量は質量%である。実施例の説明に先立ち本発明で用いた効果試験方法について説明する。

## 【0098】

## 〔官能試験〕

各試験品について、専門パネル 10 名に使用感してもらい、（1）塗布直後のしわ改善効果、（2）塗布後、5 時間後のしわ改善効果、（3）皮膚上からの剥離の有無（塗布後、3 時間後）、（4）テカリ（皮膚が脂ぎって光った状態）の有無、（5）べたつき感のなさ（塗布後、3 時間後）、（6）違和感のなさ等の使用性、使用感を感じたパネルの人数を基準にして、各試験品の使用性、使用感を以下の基準で判定した。

## 【0099】

## 〔評価基準〕

## （1）塗布直後のしわ改善効果

- ◎：しわ改善効果があると感じた人が 8 人以上
- ：しわ改善効果があると感じた人が 5 人～7 人
- △：しわ改善効果があると感じた人が 3 人～4 人
- ×：しわ改善効果があると感じた人が 2 人以下

## 【0100】

## （2）塗布 5 時間後のしわ改善効果

- ◎：しわ改善効果があると感じた人が 8 人以上
- ：しわ改善効果があると感じた人が 5 人～7 人
- △：しわ改善効果があると感じた人が 3 人～4 人
- ×：しわ改善効果があると感じた人が 2 人以下

## 【0101】

## （3）皮膚上からの剥離の有無

- ◎：剥離のなさを感じた人が 8 人以上
- ：剥離のなさを感じた人が 5 人～7 人
- △：剥離のなさを感じた人が 3 人～4 人
- ×：剥離のなさを感じた人が 2 人以下

## 【0102】

## （4）テカリの有無

- ◎：テカリのなさを感じた人が 8 人以上
- ：テカリのなさを感じた人が 5 人～7 人
- △：テカリのなさを感じた人が 3 人～4 人
- ×：テカリのなさを感じた人が 2 人以下

## 【0103】

## （5）べたつき感のなさ

- ◎：べたつきのなさを感じた人が 8 人以上



- :べたつきのなさを感じた人が5人～7人  
 △:べたつきのなさを感じた人が3人～4人  
 ×:べたつきのなさを感じた人が2人以下

## 【0104】

## (6) 違和感のなさ

- ◎:違和感のなさを感じた人が8人以上  
 ○:違和感のなさを感じた人が5人～7人  
 △:違和感のなさを感じた人が3人～4人  
 ×:違和感のなさを感じた人が2人以下

## 【0105】

[実施例1～13、比較例1～9]

表1～3に示した成分、配合量の処方(配合量合計100質量%)のしわ改善用皮膚外用剤を各成分を混合して調製した。また、前記実施例1～13、比較例1～9のしわ改善用皮膚外用剤につき効果試験を行い、その評価結果を併せて表1～3に示した。

## 【0106】

【表1】

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
グリセリン	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
ポリウレタン水分散物(固形分20質量%)(製造例1)	10.0	5.0	10.0	—	—	5.0	45.0	10.0	10.0
ポリウレタン水分散物(固形分20質量%)(製造例2)	—	5.0	—	10.0	10.0	—	—	10.0	20.0
アクリル系ポリマー水分散物(固形分50質量%)(製造例3)	10.0	10.0	—	10.0	—	5.0	—	15.0	10.0
アクリル系ポリマー水分散物(固形分50質量%)(製造例4)	—	—	10.0	—	10.0	—	30.0	—	10.0
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗布5時間後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
剥離の有無	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
テカリの有無	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
違和感のなさ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

## 【0107】

【表 2】

	実施例			
	10	11	12	13
イオン交換水	残量	残量	残量	残量
グリセリン	6.0	6.0	6.0	6.0
ポリウレタン水分散物（固形分 20 質量%）（製造例 1）	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリウレタン水分散物（固形分 20 質量%）（製造例 2）	5.0	5.0	5.0	5.0
アクリル系ポリマー水分散物（固形分 50 質量%）（製造例 3）	10.0	5.0	10.0	5.0
アクリル系ポリマー水分散物（固形分 50 質量%）（製造例 4）	—	5.0	—	5.0
鱗片状シリカ水分散物（固形分 15 質量%）（注 6）	10.0	10.0	4.0	20.0
合計	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎
塗布 5 時間後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎
剥離の有無	◎	◎	◎	◎
テカリの有無	◎	◎	◎	◎
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎
違和感のなさ	◎	◎	◎	◎

【0108】

【表 3】

	比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
グリセリン	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
ポリウレタン水分散物（固形分 20 質量%）（製造例 1）	—	—	—	10.0	10.0	—	—	—	—
アクリル系ポリマー水分散物（固形分 50 質量%）（製造例 3）	—	—	—	—	—	—	—	10.0	10.0
市販ポリウレタン水分散物（固形分 33 質量%）（注 1）	10.0	—	—	—	—	—	—	—	—
市販ポリウレタン水分散物（固形分 39 質量%）（注 2）	—	10.0	—	—	—	—	—	—	—
市販ポリウレタン水分散物（固形分 20 質量%）（注 3）	—	—	10.0	—	—	—	—	—	10.0
市販アクリル系ポリマー水分散物（固形分 50 質量%）（注 4）	—	—	—	—	10.0	10.0	—	—	—
市販アクリル系ポリマー水分散物（固形分 48 質量%）（注 5）	—	—	—	—	—	—	10.0	—	—
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	○	○	○	△	○	○	○	△	○
塗布 5 時間後のしわ改善効果	×	×	×	×	×	×	×	×	×
剥離の有無	×	×	×	△	×	×	×	△	×
テカリの有無	×	×	×	△	×	×	×	△	×
べたつき感のなさ	○	○	○	○	×	×	×	×	×
違和感のなさ	×	×	×	○	×	×	×	○	×

## 【0109】

表 1～3 中

(注 1) Avalure UR405 (NOVEON社製)

(平均粒径 100 nm、強度 40 kg/cm<sup>2</sup>、伸度 150%、成膜収縮率 35%)

(注 2) Avalure UR445 (NOVEON社製)

(平均粒径 5 nm、強度 240 kg/cm<sup>2</sup>、伸度 610%、成膜収縮率 27%)

(注 3) ヨドゾール PUD (日本 NSC 株式会社製)

(平均粒径 20 nm、強度 200 kg/cm<sup>2</sup>、伸度 530%、成膜収縮率 23%)

(注 4) ダッシュコート CG-1 (大東化成株式会社製)

(平均粒径 150 nm、強度 15 kg/cm<sup>2</sup>、伸度 700%、成膜収縮率 25%)

(注 5) ウルトラゾール 2075C (ガンツ化成株式会社製)

(平均粒径 200 nm、強度 40 kg/cm<sup>2</sup>、伸度 1000%、成膜収縮率 13%)

(注 6) サンラブリー LFS-C (固形分 15%) (洞海化学株式会社製)

## 【0110】

表 1～3 から明らかなように、本発明に係る実施例 1～13 のしわ改善用皮膚外用剤は、しわ改善効果に優れ、剥離、テカリ、べたつき感、違和感のないものであることが分かる。これらに対して、本発明の構成要件を満たさない比較例 1～9 のしわ改善用皮膚外用剤はいずれも本発明の効果を発揮し得ないものであった。

## 【0111】

以下、さらに本発明しわ改善用皮膚外用剤の実施例を示す。また、前記効果試験をこれらにおいて行ったところ、いずれも優れた結果が得られた。

## 【0112】

〔実施例 14〕 しわ改善用皮膚外用剤（クリームタイプ）

成分	配合量（質量％）
(1) ステアリルアルコール	6.0
(2) ステアリン酸	2.0
(3) 水添ラノリン	4.0
(4) スクワラン	9.0
(5) オクチルドデカノール	10.0
(6) 1, 3-ブチレングリコール	6.0
(7) 製造例 1 のポリウレタン水分散物	5.0
(8) 製造例 2 のポリウレタン水分散物	10.0
(9) 製造例 3 のアクリル系ポリマー水分散物	8.0
(10) PEG1500	4.0
(11) ポリオキシエチレン（25）セチルアルコールエーテル	3.0
(12) モノステアリン酸グリセリン	2.0
(13) エチルパラベン	0.1
(14) プチルパラベン	0.1
(15) トコフェロール	0.01
(16) 香料	0.1
(17) 精製水	残余
(18) 鱗片状シリカスラリー（注1）	5.0
	合計 100.0

## 【0113】

（注1）サンラブリー LFS-C（固形分 15％）（洞海化学株式会社製）

## 【0114】

<製法>

(17) に (6)、(10)、(13) (14) を加え、70℃に加熱調製した。次いで、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(11)、(12)、(15)、(16) の油相を 70℃に調製した。これを先の水相に加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にして、(7)、(8)、(9)、(18) を添加した。脱気、濾過、冷却をして、目的のしわ改善用クリームを得た。

## 【0115】

〔実施例 15〕 しわ改善用皮膚外用剤（ローションタイプ）

成分	配合量（質量％）
(1) ステアリン酸	2.0
(2) セチルアルコール	1.5
(3) ワセリン	4.0
(4) スクワラン	5.0
(5) グリセロールトリ-2-エチル-ヘキサン酸エステル	2.0
(6) ソルビタンモノオレイン酸エステル	2.0
(7) ジプロピレングリコール	5.0
(8) PEG1500	3.0
(9) 製造例 1 のポリウレタン水分散物	2.0
(10) 製造例 2 のポリウレタン水分散物	8.0
(11) 製造例 4 のアクリル系ポリマー水分散物	10.0
(12) トリエタノールアミン	1.0
(13) メチルパラベン	0.1
(14) フェノキシエタノール	0.1

- (15) 香料  
(16) 精製水

0.1  
残余  
合計 100.0

## 【0116】

## &lt;製法&gt;

(16) に (7)、(8)、(12)、(13)、(14) を加え、70℃ に加熱調製した。(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(15) の油相を 70℃ に調製した。この油相を先に調製した水相に加え、予備乳化を行った。ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、(9)、(10)、(11) を添加して、目的のしわ改善用ローションタイプを得た。

## 【0117】

[実施例 16] しわ改善用皮膚外用剤 (ジェルタイプ)

成分	配合量 (質量%)
(1) ジプロピレングリコール	7.0
(2) PEG1500	8.0
(3) カルボキシビニルポリマー	0.4
(4) メチルセルロース	0.2
(5) ポリオキシエチレン (15) オレイルアルコールエーテル	1.0
(6) 水酸化カリウム	0.1
(7) 製造例 1 のポリウレタン水分散物	3.0
(8) 製造例 2 のポリウレタン水分散物	4.0
(9) 製造例 3 のアクリル系ポリマー水分散物	5.0
(10) エデト酸塩	0.01
(11) 香料	0.1
(12) 精製水	残余
(13) エチルパラベン	0.2
	合計 100.0

## 【0118】

## &lt;製法&gt;

(12) に (3)、(4) を均一に溶解させた後、(2)、(10) を添加した。(1) に (5) を加え、55℃ で加熱溶解し、これに (11)、(13) を加えた。先に調製した水相を攪拌しながら、これを徐々に添加した。次いで、(7)、(8)、(9) を添加した。最後に (6) の水溶液を添加し、中和のため、十分に攪拌して目的のしわ改善用ジェルを得た。

## 【0119】

[実施例 17] しわ改善用皮膚外用剤 (ローションタイプ)

成分	配合量 (質量%)
(1) ステアリン酸	2.0
(2) セチルアルコール	1.5
(3) ワセリン	4.0
(4) スクワラン	5.0
(5) グリセロールトリ-2-エチルーヘキサン酸エステル	2.0
(6) ソルビタンモノオレイン酸エステル	2.0
(7) ジプロピレングリコール	5.0
(8) PEG1500	3.0
(9) 製造例 1 のポリウレタン水分散物	0.5
(10) 製造例 2 のポリウレタン水分散物	9.5
(11) 製造例 3 のアクリル系ポリマー水分散物	10.0
(12) 架橋型-ポリ-γ-グルタミン酸 Na の水分散物 (注 1)	10.0
(13) トリエタノールアミン	1.0

(14) メチルパラベン	0.1
(15) フェノキシエタノール	0.1
(16) 香料	0.1
(17) 精製水	残余
合計 100.0	

## 【0120】

(注1) ジェルプロテインA-8001 (固形分2質量%) (出光テクノファイン (株) 社製)

## 【0121】

## &lt;製法&gt;

(17) に (7)、(8)、(12)、(13)、(14)、(15) を加え、70℃ に加熱調整する。(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(16) の油相を 70℃ に調整する。この油相を先に調整した水相に加え、予備乳化を行う。ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、(9)、(10)、(11) を添加して、目的のしわ改善用ローションタイプを得た。

## 【0122】

[実施例18] しわ改善用皮膚外用剤 (ジェルタイプ)

成分	配合量 (質量%)
(1) ジプロピレングリコール	5.0
(2) グリセリン	2.0
(3) PEG1500	8.0
(4) カルボキシビニルポリマー	0.4
(5) メチルセルロース	0.2
(6) ポリオキシエチレン (15) オレイルアルコールエーテル	1.0
(7) 水酸化カリウム	0.1
(8) 製造例1のポリウレタン水分散物	1.0
(9) 製造例2のポリウレタン水分散物	6.0
(10) 製造例3のアクリル系ポリマー水分散物	5.0
(11) 架橋型-ポリ-γ-グルタミン酸Naの水分散物 (注1)	50.0
(12) エデト酸塩	0.01
(13) 香料	0.1
(14) 精製水	残余
(15) エチルパラベン	0.2
合計 100.0	

## 【0123】

(注1) ジェルプロテインA-8001 (固形分2質量%) (出光テクノファイン (株) 社製)

## 【0124】

## &lt;製法&gt;

(14) に (4)、(5) を均一に溶解させた後、(2)、(3)、(11)、(12) を添加した。(1) に (6) を加え、60℃ に加熱溶解し、これに (13)、(15) を加えた。先に調製した水相を攪拌しながら、これを徐々に添加した。次いで、(8)、(9)、(10) を添加した。最後に (7) の水溶液を添加し、中和のため、十分に攪拌して目的のしわ改善用ジェルを得た。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】しわ改善効果、使用性、使用感に優れたしわ改善用の皮膚外用剤を提供すること

。【解決手段】水に不溶性の皮膜形成性のポリマーが水に分散されたポリマー水分散物を含有する皮膚外用剤であって、前記皮膜形成性ポリマーの主成分が、成膜収縮率が20%以下のポリウレタン及び成膜収縮率が20%以下のアクリル系ポリマーであることを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤。本発明のしわ改善用皮膚外用剤は、従来のポリマーの皮膜を利用したしわ改善用皮膚外用剤とは異なり、成膜収縮率の低い前記ポリマーの皮膜を用いることが特徴である。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 0 6 2 8 5
受付番号	5 0 4 0 0 0 4 9 9 4 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 1 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 16 年 1 月 14 日



特願 2 0 0 4 - 0 0 6 2 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 9 5 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号

氏 名

株式会社資生堂